

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-339557

(43)公開日 平成5年(1993)12月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 9 J 167/04	J F R	8933-4 J		
163/00	J F M	8830-4 J		
	J F P	8830-4 J		
// C 0 9 J 175/04	J F B	8620-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 16 頁)

(21)出願番号 特願平4-152177

(22)出願日 平成4年(1992)6月11日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 北村 正

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 土井 清人

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

(72)発明者 川崎 栄一

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57)【要約】

【構成】 分子量1万以上の高分子ポリ乳酸またはウレタン化変性やアルキルエステル化変性等の改質高分子ポリ乳酸を熱可塑性樹脂成分の1種として、また乳酸オリゴマーやその改質乳酸オリゴマーを粘着付与剤成分の1種として使用する等アルカル水崩壊性および微生物分解性に優れたホットメルト接着剤組成物。

【効果】 生分解性プラスチックの接着に適し、使用後は土壤中に埋没投棄しても経時で崩壊し、全くまたはほとんど無公害な性質を発揮する。また紙やアルミ等の貴重な資源素材を対象とした接合に適し、素材のリサイクル化適性に優れ、その処理水が無公害性に富む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂と粘着付与剤を主成分とし、そのいずれか一方または両方が、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂を含む組成物であり、その系の溶融粘度が180～210℃で10センチボイズ～30万センチボイズの範囲にある事の特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】 熱可塑性樹脂及び／または粘着付与剤の一部または全部がL型及び／またはD型のポリ乳酸か、またはL型及び／またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂である事の特徴とする請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂が下記(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均1万以上で有る改質されてなる高分子改質ポリ乳酸で有る事、粘着付与剤が下記(a)～(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均5000以下で有る改質されてなる低分子改質ポリ乳酸樹脂とする事の特徴とする請求項1または2記載のホットメルト接着剤組成物。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2：(1～0.9)の割合で反応させて得られるウレタン化ポリ乳酸。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2：(1～0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2：(1～0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1：1)：(1～0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)～

(d)の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸。

(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)～

(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸。

【請求項4】 熱可塑性樹脂として重量平均分子量が2～100万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の70～5重量%、粘着付与剤として重量平均分子量が多くとも5,000以下のポリ乳

酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の95～30重量%とする請求項1～3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項5】 粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の30～90重量%と、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7～50万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の10～70重量%とし、その粘着付与剤、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のいずれか一方の成分がヒドロキシル価または酸価を1以下とする事の特徴とする請求項1～3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項6】 ポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のヒドロキシル価または酸価をすべて0.1以下とする事の特徴とする請求項1～4記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項7】 熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンより選ばれた少なくとも1種類の単独または同じく熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする請求項1～3、6記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項8】 粘着付与剤が、ロジンエステル及びまたはテルペンーフエノール樹脂を20～70重量%の範囲で単独に、または同じく粘着付与剤であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事の特徴とする請求項1～3、6、7記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

【請求項9】 請求項1～8記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはポリ乳酸の相溶化可塑剤を0.1～50重量%の範囲で含有させたホットメルト接着剤組成物。

【請求項10】 請求項1～9記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物を生分解生プラスチック同士の接着に使用する事の特徴とする接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はリサイクル適性及び生分解性プラスチックの接着に適した、溶融させて吐出または塗布後、軽く圧締する事で接着が可能なホットメルト接着剤に関する。更に詳しくは乳酸系ポリマーを必ず含むホットメルト接着剤組成物からなり、アルカリ水崩壊性または微生物分解性の性質を発揮し、特に生分解性プラスチックの接着に最も良く適合するホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ホットメルト接着剤は常温で100%固体であって、加熱する事で熔融し、塗布後冷却固定するだけで瞬時に接着が完了する性質があり、省力型の瞬間接着可能な接着剤として広く知られ、製本、袋装、木工、自動車内外装等の幅広い分野で省力型接着剤として普及してきた。特にエチレン-酢酸ビニルコポリマー、スチレンブロックコポリマー、ブチルゴム、エチレン-エチルアクリレートコポリマーやアイオノマー樹脂等のポリオレフィン樹脂やポリエステル、ポリアミド樹脂等を熱可塑性ベースポリマーとし、その他石油系粘着付与剤、ワックス等を主成分とする低~高粘度ホットメルト接着剤が最も普及しており、前記分野に於いても主として使用されている。しかし、近年では省資源化、無公害化の観点から接着製品のリサイクル化適性や自然環境化での短時間崩壊性等が問われている現状にあり、前記した様な従来型ホットメルト接着剤ではその一般的な性質として加水分解性の性質や微生物分解性の性質が極めて遅い為適応性が欠ける事が問題となっている現状にある。すなわち、従来公知のホットメルト接着剤を用いた各種接着製品では、通常の取扱条件下の数年間は充分な接着機能を保有し、再利用時には何等かの方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来、接合界面を接着以前の状態に復元化出来る様な機能を保有させる事がまだ充分でない問題を有している。また前記リサイクル適性と同時に、回収されたホットメルト接着剤の易微生物分解性とその分解成分の低毒性等も叫ばれているが、そうした要請にも充分対応出来るホットメルト接着剤の実体はまだ万全ではない状況にある。従来から知られる先行技術としては、特開平4-4279に無水マレイン酸共重合体を有効成分とするアルカリ水可溶性ホットメルト接着剤ホットメルト接着剤がある。またポリビニルアルコール系の水可溶性ホットメルト接着剤が知られている。このような先行技術は段ボールや紙箱の封函、製本の膏貼り用途に適合しそれらの古紙回収適性を満足させる技術として利用されているが、用途が限定されており、廃水処理の問題やポリマー自信の崩壊性が欠ける等の難点がある。また、一方では接着された接合物を接着以前の状態に回復させるリサイクル化の技術としては、例えば接合物を大量の有機溶剤中に投じて接着剤を加熱溶解させて剥離回収する方法が有るが、溶剤による引火発火の危険性や臭気発生の問題がある。また一方、生分解性のある熱可塑性物質としてはポリ乳酸が開発されており、USP1,995,970、USP-3,636,956等でその製造方法が開示されている。そしてポリ乳酸は動物の体内で数ヶ月から1年以内に完全に100%生分解し、また土壌や海水中に置かれた場合など湿った環境下では数週間で分解が開始され、1年から数年以内に人体に無害な乳酸、炭酸ガス、水となる性質を有している事も知られている。しかし、上記生分解性の有るポリ乳酸を用いた、塗布作業適性に富みかつ瞬間接

着適性および初期接着特性に優れ、かつリサイクル適性及び生分解性プラスチックの接着に適したホットメルト接着剤組成物はまだ開発されていないのが実体である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記した社会的背景に添い、ポリ乳酸系ポリマーを用いた塗布作業適性に富みかつ瞬間接着適性および初期接着特性に優れる、詳しくは接着剤を溶解させて所定の場所に任意に吐出または塗布する事で接着が可能な、リサイクル適性に富み、生分解性プラスチックの接着に適したホットメルト接着剤組成物を開発する事にある。より詳しくは、通常の取扱条件下の数年間は充分な接着機能を保有し、再利用時には何等かの方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来ること。また、接合界面を接着以前の状態に復元化出来る様な機能を保有させる事。と同時に、生分解性プラスチックなどの接着物を、そのまま廃棄した場合にホットメルト接着剤を含めて全て易微生物分解性を発揮し、その分解成分は人体や自然界の生物に対し、毒性が全く無いか、もしくは環境に与える影響が極めて軽微である事。等の要請に、十分対応出来るホットメルト接着剤の開発である。

【0004】

【発明を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決する目的で鋭意研究した結果、ポリ乳酸またはポリ乳酸系ポリマーを特定させた態様で使用する事で達成され、本発明を達成した。すなわち、本発明は次のとおりである。

(1) 熱可塑性樹脂と粘着付与剤を主成分とし、そのいずれか一方または両方が、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂を含む組成物であり、その系の熔融粘度が180~210℃で10センチボイズ~30万センチボイズの範囲に有る事を特徴とするホットメルト接着剤組成物。

(2) 熱可塑性樹脂及び/または粘着付与剤の一部または全部がL型及び/またはD型のポリ乳酸か、またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂である事を特徴とする上記1記載のホットメルト接着剤組成物。

(3) 熱可塑性樹脂が下記(a)~(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均1万以上で有る改質されてなる高分子改質ポリ乳酸で有る事、粘着付与剤が下記

(a)~(f)のいずれか1種または2種以上の混合物からなり、且つ、その重量平均分子量が少なくとも平均5000以下で有る改質されてなる低分子改質ポリ乳酸樹脂とする事を特徴とする上記の1または2記載のホットメルト接着剤組成物。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2:(1~0.9)の割合で反応させて得

られるウレタン化ポリ乳酸。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1~0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2:(1~0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1~0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d)の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸。

(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸。

(4) 熱可塑性樹脂として重量平均分子量が2~100万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の70~5重量%、粘着付与剤として重量平均分子量が多くとも5,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の95~30重量%とする上記の1~3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(5) 粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸の30~90重量%と、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7~50万の範囲のポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸の10~70重量%とし、その粘着付与剤、熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のいずれか一方の成分がヒドロキシル価または酸価を1以下とする事を特徴とする上記の1~3記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(6) ポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸のヒドロキシル価または酸価をすべて0.1以下とする事を特徴とする上記の1~4記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(7) 熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンより選ばれた少なくとも1種類の単独または同じく熱可塑性樹脂であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または高分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事を特徴とする上記の1~3、6記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(8) 粘着付与剤が、ロジンエステル及びまたはテルベンフェノール樹脂を20~70重量%の範囲で単独に、または同じく粘着付与剤であるポリ乳酸または乳酸共重合樹脂または低分子改質ポリ乳酸と併用して用いる事を特徴とする上記の1~3、6、7記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物。

(9) 上記の1~8記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはポリ乳酸の相溶化可塑剤を0.1~50重量%の範囲で含有させたホットメルト接着剤組成物。

(10) 上記の1~9記載のいずれかのホットメルト接着剤組成物を生分解生プラスチック同士の接着に使用する事を特徴とする接着方法。

[0005] 以下に本発明を詳細に説明する。本発明のホットメルト接着剤組成物はその発明の目的から、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を熱可塑性樹脂成分粘着付与剤成分のいずれか一方または両方に含有させ、その系の熔融粘度が180~210℃で10センチポイズ~30万センチポイズの範囲にあるアルカリ水崩壊性または微生物分解性のホットメルト接着剤組成物である事が最も特徴である。前記熱可塑性樹脂、粘着付与剤の何れか一方の成分のみで構成されたホットメルト接着剤や、30万センチポイズを超えるかもしくは0.001万センチポイズ以下等の系では、接着塗布作業性や接着実用物性を充分満足しないからであり詳しくは、熱可塑性樹脂のみでは濡れ性や塗布作業特性を充分満足出来ない事、粘着付与剤のみでは接着剤が極めて脆くほとんど実用性が無い。本発明では前記ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂は、何れか一方の成分、具体的には前記熱可塑性樹脂、粘着付与剤の何れか一方の成分にL型及び/またはD型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を含有させる事。特に好ましくは熱可塑性樹脂及び粘着付与剤のすべての成分にL型及びまたはD型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂を含有させる事が好ましい。本発明記載のL型、D型、LD複合型のポリ乳酸またはL型及び/またはD型の乳酸と他のヒドロキシカルボン酸とから誘導される乳酸共重合樹脂(以下乳酸共重合樹脂を単に乳酸コポリマーと総称する。)とは、以下の方法で得た物が代表的な例として挙げられ、例えばL型やD型の乳酸またはその混合乳酸を出発原料とし、それらを直接脱水重縮合させて得た物や、前記乳酸の環状2量体から合成された通常ラクタイドと呼ばれる物を得た後更に開環重縮合させて得たもの等があげられる。また前記乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された

乳酸コポリマーにはL型及び/またはD型の前記乳酸を一部含むラクタイドとの混合物または前記ラクタイドの単独とε-カプロラクトンやグリコライド等の共重合可能なモノマーとから誘導される乳酸コポリマーも包含する物であり、その合成手段等には特に制約は無く、すでに公知の方法で得られるポリ乳酸や乳酸コポリマーであれば好ましく使用出来る。

【0006】本発明では前記ポリ乳酸や乳酸コポリマーは、接着組成物の熱安定性や接着特性の向上安定化を図る目的で、下記(a)～(f)で示した、改質されてなる低または高分子改質ポリ乳酸とする事が良い。なお以下の記載では、低分子改質ポリ乳酸とは粘着付与剤成分として分類定義される物を意味し、一方高分子改質ポリ乳酸とは熱可塑性樹脂成分として分類定義される物を意味する。

(a) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジイソシアナート化合物をモル比で2:(1~0.9)の割合で反応させて得られるウレタン化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーをジイソシアナート化合物と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端ヒドロキシル基をウレタン化改質させて得た低または高分子量のウレタン化ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジイソシアナート化合物とをモル比で2:(1~0.9)の割合で反応させて得られる低または高分子量のウレタン化ポリ乳酸が挙げられる。ジイソシアナート化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばナフタレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート等の芳香属ジイソシアナートや、イソホロンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナートなどの脂肪属ジイソシアナート等がある。

(b) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1~0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られるエステル化ポリ乳酸とは、例えば、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをジオール化合物またはジカルボン酸と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端カルボキシル基をエステル化改質させて得た低または高分子量のエステル化ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジオール化合物またはジカルボン酸をモル比で2:(1~0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られる低または高分子量のエステル化ポリ乳酸が挙げられる。ジオール化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコー

ル、トリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等で代表されるグリコール類、ビスフェノールAやビスフェノールFまたはそのエチレンおよびまたはプロピレン付加物等が挙げられる。

【0007】また前記ジカルボン酸とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばコハク酸、マレイン酸、プロピオン酸などで代表される脂肪属ジカルボン酸、フタル酸、フマル酸で代表芳香属ジカルボン酸等が挙げられる。

(c) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂とジグリシジル化合物をモル比で2:(1~0.9)の割合で反応させて得たエポキシ変性ポリ乳酸とは、例えば、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをジグリシジル化合物と反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマーの片末端カルボキシル基をグリシジル基と反応改質させて得た低または高分子量のエポキシ変性ポリ乳酸であり、ポリ乳酸または乳酸コポリマーと公知のジグリシジル化合物をモル比で2:(1~0.9)の割合で脱水縮合反応させて得られる前記エポキシ変性ポリ乳酸が挙げられる。ジグリシジル化合物とは公知の物を使用して良く、特に制約する物では無いが以下の物が代表例である。例えばビスフェノールAやビスフェノールF型ジグリシジルエーテル系エポキシ樹脂、ナフタレンジグリシジルエーテルで代表される芳香属ジグリシジル化合物や、ネオペンチルジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルで代表されるグリコール類のジグリシジル化合物や、その他脂環属ジグリシジル化合物が挙げられる。

(d) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂のいずれかと乳酸アルキルエステルの同モル量に対しジイソシアナート化合物をモル比で(1:1):(1~0.9)の割合で反応させて得られたウレタン化変性ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーと乳酸アルキルエステル(以下乳酸アルキルエステルを本発明では単にアルキル乳酸と呼ぶ。)の同モル量に対し前記ジイソシアナート化合物を反応させて得た、いわゆるポリ乳酸または乳酸コポリマー及びアルキル乳酸の片末端ヒドロキシル基をイソシアナート基と反応改質させ、前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸がそれぞれ一つずつ結合された低または高分子量のウレタン化変性ポリ乳酸や、前記ジイソシアナ

ート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーのアルキル乳酸付加物がそれぞれ結合された低または高分子量のウレタン変性ポリ乳酸が挙げられ、ポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸の同モル量に対し、公知の前記ジイソシアナート化合物をモル比で (1:1) : (1~0.9) の割合で縮合反応させて得られる前記ウレタン変性ポリ乳酸が挙げられる。

【0008】前記アルキル乳酸としては、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下のアルキル乳酸が良く、例えば、乳酸メチル（別名2-ヒドロキシプロパン酸メチル）、乳酸エチル（別名2-ヒドロキシプロパン酸エチル）、乳酸プロピル（別名2-ヒドロキシプロパン酸プロピル）、乳酸ブチル（別名2-ヒドロキシプロパン酸ブチル）等の物が容易に入手可能な事から好ましい例である。前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸または乳酸コポリマーとアルキル乳酸がそれぞれ結合された低または高分子量のウレタン変性ポリ乳酸を得る方法としては、特に制約する物では無いが、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたはアルキル乳酸に対し等モル量の例えばトリレンジイソシアナートで代表されるイソシアナート基の活性反応速度がそれぞれ異なった性質を示すジイソシアナート化合物をゆっくり作用させてのち、いま一方の等モル量を作用させて得る方法などが代表的な例である。前記ジイソシアナート化合物を介して末端分子にポリ乳酸のアルキル乳酸付加物がそれぞれ結合された低または高分子ウレタン変性ポリ乳酸を得る方法としては、特に制約する物では無いが、例えばポリ乳酸とアルキル乳酸を等モル量完全にエステル化反応後、または乳酸コポリマーとアルキル乳酸を等モル量完全にエステル化反応後、その反応生成物に対し更に等モル量の前記ジイソシアナート化合物をゆっくり作用させて得る方法などが代表的な例である。

(e) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記(a)~

(d) の分子末端に加水分解性シリル基を導入してなるシリル化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたは前記(a)~(d)の分子末端の活性ヒドロキシル基及びまたは活性カルボキシル基に対し反応しうる、例えばトリメトキシエポキシシラン、ジメトキシメチルエポキシシラン、トリメトキシイソシアナートシラン、ジメトキシメチルイソシアナートシランで代表されるジまたはトリメトキシシランモノマーや、トリエトキシエポキシシラン、ジエトキシメチルエポキシシラン、トリエトキシイソシアナートシランで代表されるジまたはトリエトキシシラン誘導体等のアルコキシシランモノマー類を作用させて得られる低または高分子量のシリル化ポリ乳酸が代表的である。

【0009】(f) ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から誘導された乳酸共重合樹脂または前記

(a)~(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖してなる末端エステル化ポリ乳酸とは、例えばポリ乳酸または乳酸コポリマーまたは前記(a)~(d)の分子末端をアルキルエステル化封鎖して得た低または高分子量の末端エステル化ポリ乳酸があげられ、そのアルキルエステル化剤としてはポリ乳酸の片末端活性ヒドロキシル基及びまたは活性カルボキシル基に対し反応しうるすでに公知のアルキルエステル化剤を使用して良く、特に制約は無いが以下の様な物が代表的な例として挙げられる。例えば、ポリ乳酸の片末端活性カルボキシル基に作用するアルキルエステル化剤として、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下の脂肪属または芳香属アルコール類がある。一方、ポリ乳酸の片末端活性ヒドロキシル基に作用するアルキルエステル化剤として、特に制約は無いが、炭素数30以下、好ましくは炭素数18以下、好ましくは炭素数5以下の脂肪属または芳香属酸やその他前記アルキル乳酸が挙げられる。本発明では、前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を種々単独系または複合させて使用する事で、本発明のホットメルト接着剤組成物の被接着物に対する適度な濡れ特性、適度なアルカリ水崩壊性、微生物分解性の速度等の性質を任意に調整または達成可能とする事が出来、従って、目的に応じて前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を適宜選定使用する事が本発明を達成する上で慣用である。特に陶器、ガラス、金属、紙、木材などと生分解性プラスチックとの接着用途に適した本発明のホットメルト接着剤組成物としては、ポリ乳酸または乳酸コポリマーをはじめ前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を、特に好ましくはポリ乳酸または(e)記載の改質ポリ乳酸樹脂を本発明の熱可塑性樹脂成分または粘着付与剤成分として使用する事は好ましい。また、特に生分解性プラスチック同士の接着に適した本発明のホットメルト接着剤組成物としてはポリ乳酸または乳酸コポリマーをはじめ前記(a)~(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を、特に好ましくはポリ乳酸または(f)記載の改質ポリ乳酸樹脂を本発明の熱可塑性樹脂成分または粘着付与剤成分として使用する事が大いに好ましい態様である。

【0010】本発明では以下の記載に於いて前記してきた以下、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との乳酸コポリマーや前記改質ポリ乳酸樹脂を、一括して単にポリ乳酸樹脂と呼ぶ事とする。本発明記載の他のヒドロキシカルボン酸とは、すでに公知の物であれば好ましく使用出来、特に制約は無いが、以下の様な物が代表的な例として挙げられる。例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロシカブロン酸が好ましく使用出来、特にグリコール酸が好ましい例である。特に乳酸と他のヒドロキシカルボン酸から得られた乳酸コポリマーをポリ乳酸樹脂として使用

10

20

30

40

50

した本発明のホットメルト接着剤組成物では、加水分解の性質をわずかに遅らせ、微生物分解性の性質は純粋ポリ乳酸（100%乳酸のみから誘導したポリマーの意味）と同程度である事から大いに好ましい例である。本発明では乳酸と前記した他のヒドロキシカルボン酸から得られた乳酸コポリマーを出発原料とし、前記（e）または（f）記載の改質手段で改質・誘導されたポリ乳酸樹脂を用いたホットメルト接着剤組成物や、同様に乳酸と前記した他のヒドロキシカルボン酸との乳酸コポリマーを出発原料とし、更にその単独、またはその前記乳酸コポリマーと等モル量の前記アリキル乳酸の存在下に、前記（a）記載の改質手段で改質・誘導されたポリ乳酸樹脂を用いたホットメルト接着剤組成物などは加水分解の性質をわずかに遅らせ、微生物分解性の性質は純粋ポリ乳酸（100%乳酸のみから誘導したポリマーの意味）と同程度である事から大いに好ましい態様である。また、本発明の熱可塑性樹脂として分類定義した高分子量のポリ乳酸樹脂とは重量平均分子量測定値で1万以上の物を意味し、好ましくは2～100万、特に好ましくは7～50万の範囲とする事が好ましい。1万以下の低分子ポリ乳酸樹脂は本発明では粘着付与剤成分に分類定義される。一方、粘着付与剤成分として使用する場合は、前記したように重量平均分子量が1万以下、好ましくは5,000以下、特に好ましくは3,000以下が良く乳酸の環状ラクタイドであっても良い。

【0011】本発明のホットメルト接着剤組成物では、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が1万以上の高分子量のポリ乳酸樹脂やその他の公知の熱可塑性樹脂のいずれか一成分または複合成分とする事は何等差し支えない。それらの熱可塑性樹脂としての使用割合は70～50重量%の範囲、好ましくは熱可塑性樹脂として重量平均分子量が1～100万の範囲の高分子量のポリ乳酸樹脂を単独または他の熱可塑性樹脂と前記割合で併用使用する事、特に好ましくは、熱可塑性樹脂として重量平均分子量が7～50万の範囲の高分子量のポリ乳酸樹脂を単独で70～10重量%の範囲で使用する事が接着塗布作業性と接着信頼性の点から好ましい態様である。また特に重量平均分子量が7～50万の範囲でかつそのヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは0.1以下とする前記使用態様は本発明の組成物の熱安定性と色相安定性を向上出来る事から特に好ましい態様である。本発明のホットメルト接着剤組成物では、粘着付与剤として重量平均分子量が1万以下の低分子量のポリ乳酸樹脂やその他の公知の粘着付与剤のいずれか一成分または複合成分とする事は何等差し支えない。それらの粘着付与剤としての使用割合は95～30重量%の範囲、好ましくは熱可塑性樹脂として重量平均分子量が5,000以下の低分子量のポリ乳酸樹脂を単独または他の熱可塑性樹脂と前記割合で併用使用する事、特に好ましくは、粘着付与剤として重量平均分子量が3,000以下

の低分子量のポリ乳酸樹脂を単独で90～30重量%の範囲で使用する事が接着濡れ特性の点から好ましい態様である。また特に重量平均分子量が3,000以下でそのヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは酸価を0.1以下とする前記使用態様は、本発明の組成物の熱安定性と色相安定性を向上出来る事から特に好ましい態様である。また特に熱可塑性樹脂、粘着付与剤のいずれのポリ乳酸樹脂も、ヒドロキシル価または酸価が多くとも1以下、好ましくは0.1以下とする使用態様は特に最も好ましい態様である。その理由として、2種類のポリ乳酸分子末端基がそれぞれカルボキシル基とヒドロキシル基を有する構成では、本発明を制約するものではないが、180～210℃溶融状態に於いて相互間で反応し、溶解時に粘性挙動が一定せず熱安定性を満足しないケースが有る事からである。

【0012】本発明ではすでに前記したように以下に記載した他の熱可塑性樹脂（以下の記載では高分子量ポリ乳酸樹脂と区別する意味で他の熱可塑性樹脂を単にベースポリマーと呼ぶ）を一部または単独で使用する事が包含される。すなわち、例えば以下に記載したベースポリマーを単独で使用する、粘着付与剤に必須成分であるポリ乳酸樹脂を含有させる態様や、またはその逆の態様であっても良いと言う事である。ベースポリマーとしてはその種類や分子量やポリ乳酸樹脂と相溶性（ポリマーブレンド安定性）等の性質には特に制約は無く、公知のベースポリマーを使用できる。好ましくはポリ乳酸樹脂と一部相溶または完全に相溶する事が好ましく、ポリマーブレンド安定性に富んでいるベースポリマーを適宜選定して使用する事で本発明を達成できる。ベースポリマーとしては公知の例えば、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、エチレン-ブテン樹脂で代表されるエチレン系コポリマー樹脂、ブチルゴム、天然ゴム、ポリイソブチレンで代表されるポリオレフィンゴム、ポリスチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、スチレンブロックコポリマー樹脂で代表されるポリオレフィンが挙げられる。その他、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリイミド、アクリル樹脂、アイオノマー樹脂等があげられる。好ましくはポリアミド、ポリエステル、ポリエステルウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィンが挙げられ、それらの少なくとも1種類をベースポリマーとして単独または高分子量のポリ乳酸樹脂と併用して用いた態様が好ましい。

【0013】ベースポリマーと高分子量のポリ乳酸樹脂との併用する場合の配合割合は、本発明のホットメルト接着剤の溶融粘度が180～210℃測定値で10センチボイズ～30万センチボイズの範囲内で使用する事が好ましく、その併用割合は任意であって良い。しかし出来るだけポリ乳酸樹脂の使用割合が高いほどアルカリ水崩壊性や微生物分解性が高い組成物（またはリサイク

ル適性が容易かつ簡単に行なえる本発明の組成物を与える事を含む)となる事は言うまでも無い。本発明ではすでに前記したように以下に記載した他の粘着付与剤を一部または単独で使用する事が包含される。すなわち、例えば以下に記載した他の粘着付与剤(以下の記載では低分子量ポリ乳酸と区別する意味で他の粘着付与剤を単にタッキファイヤーと呼ぶ)を単独で使用する、熱可塑性樹脂に必須成分であるポリ乳酸樹脂を含有させる態様や、その逆で有っても良い。タッキファイヤーとしてはその種類や分子量やポリ乳酸樹脂と相溶性(ポリマーブレンド安定性)等の性質には特に制約は無く、公知のタッキファイヤーで有って良い。好ましくはポリ乳酸樹脂と一部相溶または完全に相溶する事が好ましく、熱可塑性樹脂成分を熱時低粘度化する作用効果を発揮するタッキファイヤーであれば好ましく使用する事ができる。

【0014】タッキファイヤーとしては公知の例えば、ロジンまたはその誘導体、テルペン樹脂とその誘導体、炭素数5~9の石油分解留分から誘導された石油樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、クマロン-インデン樹脂、ケトン樹脂、キシレン樹脂、アクリルオノゴマー樹脂、ポリエステルオリゴマー樹脂等があり、その他としてポリ乳酸以外の公知の生分解性オリゴマーも挙げられ、一般的には常温で固体又は半固体または液状の数平均分子量が高くとも数千以下、好ましくは5,000以下の低分子量の前記樹脂等が挙げられる。前記ポリ乳酸以外の公知の生分解性樹脂オリゴマーとは、例えば3-ヒドロキシブチリクアジッドや3-ヒドロキシバレリクアジッド等のオリゴマーやその共重合オリゴマー、更にはε-カプロラク톤の開環オリゴマー樹脂等が挙げられる。タッキファイヤーとして特に好ましくは、ロジンエステル及びまたはテルペン-フェノール樹脂が挙げられ、その使用割合は20~70重量%の範囲であり、単独または低分子ポリ乳酸樹脂と併用した合計割合で、前記範囲とする態様が良好。本発明のホットメルト接着剤では前記態様の組成物に更に、天然ワックス、エステルアミドワックス、ポリエステルワックスから選ばれた少なくとも1種のワックス成分及びまたはを0.1~50重量%の範囲で、好ましくは1~30重量%の範囲で含有させた態様は、本発明のホットメルト接着剤の接着セット時間や可撓性が改善出来る事、適度な撥水特性の付与等の効果が発揮される事から好ましい。ポリ乳酸の相溶化可塑剤とは以下の物が代表的な例であるが前記したベースポリマー樹脂の相溶化可塑剤をも包含する物と定義する。例えばポリ乳酸の相溶化可塑剤として、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソデシルフタレートで代表されるジアルキルフタレート系可塑剤、ジオクチルアジベートで代表されるジアルキルアジベート系可塑剤、グリセリントリアセテート、ネオペンチルジアセテートで代表されるジまたはトリアセテート系可塑剤が挙げられる。またクエン酸やアジピン酸などの有

機酸から誘導されるsp値(ソルビリティーパラメーター値)が8~9.5の範囲のポリエステル系可塑剤や、植物油のエステル系可塑剤なども良い例である。特に好ましくは、ポリ乳酸樹脂と極めて良好な相溶性の性質を示す物として、グリセリントリアセテート系可塑剤、植物油のエステル系可塑剤があげられる。

【0015】本発明のホットメルト接着剤組成物には必要に応じて以下の添加剤を予め含有または使用(接着使用時)直前に含有させる事が出来る。その添加剤としては、公知の以下、耐候性調節剤、無機物などの充填剤・顔料、染料、熱安定性助剤、界面活性剤、加水分解性助触媒、有機物を食べる微生物や菌類などが挙げられ、またそれらの添加剤の本来の作用効果を経時で発現させる目的であらかじめ何等かの化合物で一部固定またはカプセル化(マスキングを含む)した物で有って良い。本発明のホットメルト接着剤組成物の調整加工方法や最終的な形態には特に制約は無く、一般的な製造方法としては公知の方法を採用する事で良く、例えば熔融攪拌釜やニーダー釜などの混練または攪拌溶解槽を介して各成分樹脂を加熱溶解させる事で良い。またその取り出し加工形態としては、例えばベレットやブロック、粉体、フィルム、スティック等の態様が、更にその前記加工製品を使用時まで安定的に保存する加工包装方法は何等制約は無く、公知の包装態様を使用して良い。包装容器や搬送方法等には限定は無い。要は本発明のホットメルト接着剤組成物の性質であるアルカリ水崩壊性や微生物分解性の性質に応じて適宜製品態様を決定する事で良い。本発明のホットメルト接着剤組成物を用いた主たる被接着対象物には特に限定は無いが、生分解性プラスチックをはじめ、金属、石材、陶磁器、ガラス、コンクリート、石膏、セラミックス等の無機物、木材、紙、布、不織布、プラスチック類等が挙げられ、それらの各種生活必需品や工業用必需品を対象とする事で良い。本発明の主たる目的からは、リサイクル適性の要請が強い紙類やアルミやガラスや生分解性プラスチックは好ましい接着対象例である。

【0016】生分解性プラスチックとは、自然界に存在する微生物特に菌類によって崩壊する事が認められるプラスチックの事であり、特に限定は無いが、以下に記載の物質がすでに知られており、好ましい例である。例としてポリ乳酸、乳酸とその他のヒドロキシカルボン酸から誘導されたコポリマー樹脂、3-ヒドロキシブチリクアジッドと3-ヒドロキシバレリクアジッドとのコポリマー樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、デンプンをブレンド変性した工業用プラスチック等が挙げられる。本発明のホットメルト接着剤組成物は前記した接着剤としての用途の他、塗料、トナーやインク等の色材(感熱色材用バイダー用途)などに使用することもできる。

【0017】

【実施例】以下に本発明の実施例を記載するが特に本発

明を制約するものではない。また例中記載の%及び部とはそれぞれ重量%、重量部を表す。また表中記載の常態接着強度項に記載の各記号はそれぞれ以下の特性を表す。

記号◎：剪断剥離強度が紙の材破であるか、または 5 Kg/cm^2 以上。

○：剪断剥離強度が紙の材破確率が10～50%程度か、または $2\sim 5\text{ Kg/cm}^2$ の範囲。

△：剪断剥離強度が紙の極く薄い表層材破であるか、または 2 Kg/cm^2 以下の場合。

実施例1. L-乳酸とD-乳酸の同量に対し触媒として錫粉末の0.3%とラウリルアルコールの0.06%を仕込、キシレン溶剤下、窒素気流中、水の共沸温度 140°C で50時間脱水縮重合を行ない、最終的に脱溶剤と脱触媒・濾過して重量平均分子量4.6万のLD型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-A)を得た。また別個に、LD(1:1)混合乳酸と乳酸メチルを仕込、内温 150°C /減圧下3時間脱水縮重合して両末端がメチルエステル基で封鎖された重量平均分子量2,200の低分子ポリ乳酸(粘着付与剤-a)を得た。その熱可塑性樹脂-Aの50部と粘着付与剤-aの50部とからなるホットメルト接着剤(イ)の $180\sim 200^\circ\text{C}$ 溶融粘度は約1～3万センチポイズの範囲の透明無色の組成物であった。なお、このホットメルト接着剤(イ)の $190^\circ\text{C}/24$ 時間放置後の溶融粘度変化は10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(イ)を 190°C に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、表-1記載の接着を行なった。またホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」やノードソンのホットメルトアプリーケーター「モデル2300」及びメルテックス社のホットメルトアプリーケーター「PS250」等で行なったビードまたは面状またはスプレーなどの塗布・吐出作業性試験では任意の量をスムーズに塗布または吐出出来、アプリーケーター特性に富む接着剤であった。またホットメルト接着剤(イ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-1に記載した。

【0018】実施例2. L-ラクタイド1.5モル(216部)に対しオクタン酸第一スズの0.01部とステアリンアルコールの0.005部を仕込、窒素気流中、 185°C 以内の温度で開環重合を行なって重量平均分子量10.3万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-B)を得た。その熱可塑性樹脂-Bの40部と、実施例1で得た粘着付与剤-aの60部とからなるホットメルト接着剤(ロ)の $180\sim 200^\circ\text{C}$ 溶融粘度は、約2～5万センチポイズの範囲の透明無色の組成物であった。なおこのホットメルト接着剤(ロ)の $190^\circ\text{C}/24$ 時間放置後の溶融粘度変化は、10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(ロ)を 190°C に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」

にて、表-1記載の接着を行なった。またホットメルト接着剤(ロ)の実施例1と同様な塗布・吐出作業性試験の結果は良好であった。またホットメルト接着剤(ロ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-1に記載した。

実施例3～5. L-ラクタイド1.5モル(216部)の替りに、L-ラクタイド108部とヒドロキシカルボン酸の108部とした以外は実施例2と同様にしてL-ラクタイドとヒドロキシカルボン酸のコポリマーであるL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-C, D, E)を得た。ヒドロキシカルボン酸がD-ラクタイドの場合を実施例3、生成物は重量平均分子量が10万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-C)、ヒドロキシカルボン酸がグリコライドの場合を実施例4、生成物は重量平均分子量が11万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-D)、ヒドロキシカルボン酸がε-カプロラクタムの場合を実施例5、生成物は重量平均分子量が11万のL型高分子ポリ乳酸(熱可塑性樹脂-E)。また別個に、実施例1で示したと同様にしてL-乳酸と乳酸ブチルから両末端がブチルエステル基で封鎖された酸価が0.1以下の重量平均分子量3,500の低分子ポリ乳酸(粘着付与剤-b)を得た。その熱可塑性樹脂-Cの40部と粘着付与剤-bの60部とからなるホットメルト接着剤(ハ)、熱可塑性樹脂-Dの40部と粘着付与剤-bの40部と同じく粘着付与剤として透明ロジエステルである荒川化学社商品KE-311の10部、ワックスとしてカルナバワックスの10部とからなるホットメルト接着剤(ニ)、熱可塑性樹脂-Eの40部と粘着付与剤-bの40部と同じく粘着付与剤としてテルペンフェノール樹脂であるヤスハラケミカル社商品YSポリスターT-115の10部、ワックスとして蜜ロウワックスの10部とからなるホットメルト接着剤(ホ)、のそれぞれの $180\sim 200^\circ\text{C}$ 溶融粘度は総じて約7000センチポイズ～3.5万センチポイズの範囲の組成物であった。なお、このホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)の $190^\circ\text{C}/24$ 時間放置後の溶融粘度変化は全て10%以内と熱安定に富む接着剤組成物であった。このホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)を 190°C に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、表-1記載の接着をそれぞれ行なった。またホットメルト接着剤(ハ、ニ、ホ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合わせて表-2に記載した。

【0019】実施例6～9. LD-混合(1:1)乳酸に対し触媒として錫粉末の0.3%を仕込、不活性溶剤の存在下、窒素気流中、内温 155°C の温度で減圧脱水縮重合を30時間行ない、濾過して重量平均分子量7万のLD型ポリ乳酸を得た。実施例6では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当する2,4-トリレンジイソシアナートを作用させて、グリセリントリアセテートを10%を含む分子量が約14万の熱可塑性

高分子のウレタン化ポリ乳酸樹脂-Fを得た。実施例7では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当するエチレングリコールジグリシジルエーテルを高温度で20時間作用させて、グリセリントリアセテートを10%を含む、分子量が約14万の熱可塑性高分子のエポキシ変性ポリ乳酸樹脂-Gを得た。実施例8では、そのポリ乳酸溶液にポリ乳酸の0.5モル当量に相当するエチレングリコールを作用させて、最終的にグリセリントリアセテートを10%を含む、分子量が約14万の熱可塑性高分子のエチレングリコールでエステル化されたエステル化ポリ乳酸樹脂-Hを得た。また別個に、LD-混合(1:1)乳酸を仕込、無触媒下、窒素気流中、180℃の温度で減圧脱水縮重合を2~3時間行ない、重量平均分子量1300の低分子LD型ポリ乳酸を得た。さらにその低分子ポリ乳酸に対し同モル等量の、実施例6ではイソシアナートトリエトキシシランを、実施例7では乳酸エチルを、実施例8では0.5モル等量のキシリレンジイソシアナートをそれぞれ作用させて実施例記載順に低分子シリル化ポリ乳酸(粘着付与材-c)、低分子末端エステル化ポリ乳酸(粘着付与材-d)、低分子ウレタン化ポリ乳酸(粘着付与材-e)を得た。熱可塑性樹脂-Fの25部と粘着付与剤-c30部と粘着付与剤-dの30部とトリアセチン可塑化剤の10部とカルナバ天然ワックスの5部とからなるホットメルト接着剤組成物(ヘ)を作成した。このホットメルト接着剤組成物(ヘ)は190℃の熔融粘度が約1.7万センチボイズを示し、接着特性および単独での生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果は表-2に記載した。また、熱可塑性樹脂-F、G、H、粘着付与剤-c、d、eとから、表-3記載のホットメルト接着剤(ト〜ル)を得た。なお、このホットメルト接着剤(ト、チ、リ、ヌ、ル)のそれぞれの190℃/24時間放置後の熔融粘度変化は全て10%以内と熱安定に富む接着剤組成物であった。

【0020】実施例9. L-乳酸とD-乳酸の同量に対し触媒として錫粉末の0.35%を使用し、アニソール溶剤下、窒素気流中、水の共沸温度154℃の温度で脱水縮重合を行ない、最終的に脱溶剤・濾過して重量平均分子量15万のLD型高分子ポリ乳酸を得、更にそのポリ乳酸に対し0.5モル当量に相当する純粋なビスフェ

10

20

30

40

可塑性樹脂-I)を得た。また別個に、LD(1:1)混合乳酸からラクタイドである環状乳酸(粘着付与剤-f)を得た。その熱可塑性樹脂-I、粘着付与剤-f、タッキファイヤー、ベースポリマーと実施例7で得た粘着付与剤-dとから、表-4記載のホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)を調整した。このホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)の190℃/24時間放置後の熔融粘度変化は10%以内と安定であった。このホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)を190℃に調整されたホットメルトハンドガン「ニューメルター90型」にて、接着試験を行なった結果を合せて表-4に記載した。またホットメルト接着剤(ヲ〜ヨ)単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-4に記載した。

比較例1. ベースポリマーとしてエチレン-酢酸ビニルコポリマーである商品名「エバフレックス#220」(MI値:400、28%酢酸ビニル含有)の40部と、タッキファイヤーとして荒川化学社製品「ロジンエステルガムH」の40部、75℃パラフィンワックスの20部からなる180℃熔融粘度が1,700センチボイズのホットメルト接着剤組成物(X-1)を得た。このホットメルト接着剤組成物(X-1)を用いた接着特性及び単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-1に記載した。

比較例2. ベースポリマーとしてスチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマーであるシェル化学製品、商品名「クレイトンG-1652」の10部およびエチレン-エチルアクリレート樹脂である商品名「エバフレックスA-703」の30部と、タッキファイヤーとしてロジンエステルである荒川化学商品名「スーパーエステルA-115」の20部及びテルベン樹脂であるヤスハラケミカル社製品、商品名YSレジンTO-115の20部、ポリエチレンワックスとして商品名ネオワックスLの10部、可塑化剤として液状ポリブテンである日本石油商品「ポリブテンHV-300」の10部からなる180℃熔融粘度が約1万センチボイズのホットメルト接着剤組成物(X-2)を得た。このホットメルト接着剤組成物(X-2)を用いた接着特性及び単独の生分解性とアルカリ水加水分解の試験結果も合せて表-2に記載した。

【0021】

【表1】

表-1

本発明の例

比較例

項 目		ホットメルト接着剤 イ	ホットメルト接着剤 ロ	ホットメルト接着剤 X-1
紙タンポール/ 紙タンポール	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ポリ乳酸フィルム*3 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	△ 界面破壊
*-1	重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%	18%	13%	0%
*-2(0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	L, D乳酸塩 を生成。 100%分解	フィルムの形 変化なし。 1%未満

記号の説明 *-1; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を用いて、2ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

*-2; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の重量減少率。

*-3; 重量平均分子量13.5万のL-ポリ乳酸成型フィルム

表-2

本 発 明 の 例

比較例

項 目		ホットメルト ハ	ホットメルト ニ	ホットメルト ホ	ホットメルト ヘ	ホットメルト X-2
紙タマシ/紙タマシ	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ハイドロキセル 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	△ 界面破壊
*-5	重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%	24%	19%	18%	18%	0%
*-6 (0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		100%	80%	80%	80%	0%

記号の説明 *-4; バイオボール相当品(重量平均分子量7万の3-ヒドロキシブチリックアシッドと3-ヒドロキシバレリックアシッドの1:1コポリマー)成型フィルム

*-5; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を、用いて、3ヶ月間土壌中に埋めた時の重量減少率。

*-6; 5×5×100μフィルムに加工されたホットメルト接着剤組成物を0.5Nの苛性ソーダ水に60℃/2時間浸漬後の水溶液中に溶出した重量変化率。

表-3

本発明の例

項 目		ポリアミド ト	ポリアミド チ	ポリアミド リ	ポリアミド ヌ	ポリアミド ル
配合組成割合	熱可塑性樹脂 F	35部				20部
	〃 G		25部			
	〃 H			25部	20部	
	ヘキサメチレン 1			10部		
	〃 2				20部	
	〃 3					5部
	〃 4					5部
	粘着付与材 c					50部
	〃 d		50部		60部	
	〃 e			65部		
	タキファイト 1	50部				
	タキファイト 2		10部			
	ポリビニルワックス		10部			
	ポリイソブレンワックス	10部				
	可塑剤, トリアセリン	5部	5部			20部
190℃熔融粘度		低粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	低粘度系
紙ゲル化率 / 紙ゲル化率	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
ハイモジュラス 4 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊	○ 凝集破壊
*5 重量減 生分解(土壌分解)特性 少率%		11%	16%	17%	16%	13%
*8 (0.5%苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μ7.8gにて		35%	75%	90%	80%	70%

表-4

本 発 明 の 例

比較例

項 目		例1	例2	例3	例4	例5
配合組成割合	熱可塑性樹脂 I ヘキサメチレン 5 " 6	70部	25部	20部 15部	35部	35部
	粘着付与材 f 粘着付与材 d タキファイター 3	30部	30部	20部 20部 10部	20部 30部	50部
	蜜ロウワックス エステルワックス		10部	5部		
	可塑剤,		35部	10部	15部	15部
190℃溶融粘度		中粘度系	低粘度系	中粘度系	中粘度系	中粘度系
紙タペー/紙タペー	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破	◎ 紙材破
例1と例4 同士(100μ)	常態接着強度 Tピール剝離	◎ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊	◎ 凝集破壊	○ 凝集破壊
例5 生分解(土壌分解)特性 少率%	重量減	11%	16%	17%	16%	0%
例6(0.5N苛性ソーダ水浸漬) アルカリ水崩壊率%, 60℃/2Hrs 5×5×100μフィルムにて		35%	75%	90%	80%	0%

【0025】記号の説明

ベースポリマー1：アジピン酸とジブロピレングリコールから誘導された重量平均分子量が約10万のポリエステル樹脂。

ベースポリマー2：180℃CMI値が200のダイマー酸とヘキサメチレンジアミンとから誘導されたポリアミド樹脂。

ベースポリマー3：ジメチルテレフタル酸と1,4-ブタンジオールから誘導された分子量1200の両末端ヒドロキシル基のポリエステルオリゴマーに対し、ほぼ当モルのイソホロンジイソシアナートを反応させて得

た、重量平均分子量12万のポリエステルウレタン樹脂。

ベースポリマー4：2%無水マレイン酸変性スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー（14%スチレン含有）樹脂。

ベースポリマー5：フタル酸とアジピン酸のモル比1：1に対しジブロピレングリコールとジエチレングリコールのモル比1：1を作用させて得た重量平均分子量が約8万のポリエステル樹脂。

ベースポリマー6：分子量1万のポリカーボネートポリオール樹脂。

ポリエステルワックス；トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートの3ベヘニン酸付加物である合成エステルワックス。

トリアセチン；グリセリントリアセテート。

タッキファイヤー1；ロジンエステル樹脂として荒川化学社の商品名「スーパーエステルA-115」を用いる。

タッキファイヤー2；低分子テルペンビスフェノールA共重合樹脂としてヤスハラケミカル社の商品名「YSポリスターT-2115」を用いる。

タッキファイヤー3；溶解粘度の項：低粘度とは190℃の溶解粘度が3万以下を、中粘度とは3～10万の範囲にある事を表す。

【0026】比較例3．表-4記載のホットメルト接着剤組成物（X-3）を用いたバイオボール素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後、取り出して観察した結果、バイオボール素材は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であったが、接着剤は全く変化が認められず、接着した形状がそのまま無変化で残存していた。また、ホットメルト接着剤組成物（X-3）を用いた紙ダンボール同士またはアルミ同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと加熱溶解させて自然に剥離させたが接着剤が凝集剥離するのみで不可であった。また同目的を大量の加熱トルエン溶剤中にしたして接着剤を溶解させて剥離を試みたが、紙素材の変形はある程度おさえられたが、素材中やその表面に接着剤が含浸・汚染する結果となり問題であった。また弱アルカリ水中での界面剥離を試みたが数時間浸漬しても何等剥離は起こらなかった。

実施例10．実施例1の項で得たホットメルト接着剤組成物（イ）を用いたバイオボール相当素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後に取り出して観察した結果、バイオボール相当の素材を含み接着剤層は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であった。また、ホットメルト接着剤組成物（イ）を用いたアルミまたはガラス同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと弱アルカリアンモニア水中での界面剥離を試みた所、短時間に剥離し最終的に接着剤は全て水和し、容易に接着対象素材を回収する事が出来た。剥離処理に要した前記処理水は最終的に全く人畜無害な乳酸塩を含む水溶液であり中和処理のみで廃水が可能であった。

【0027】実施例11．実施例6～9で得たホットメルト接着剤組成物（チ）を用いたバイオボール相当素材接着物を土壤中に埋没投棄した場合、数カ月後に取り出して観察した結果、バイオボール素材を含み接着剤層は微生物で一部崩壊が進みボロボロの状態であった。また、ホットメルト接着剤組成物（チ）を用いたアルミまたはガラス同士の接合物を、接着対象素材を痛めずに再剥離させようと30℃弱アルカリ苛性ソーダ水中での界面剥離を試みた所、10分以内で容易に剥離し、更に水

洗する事で素材界面が全く汚染のない無キズの接着対象素材を回収する事が出来た。

【0028】比較例4．無水マレイン酸とイソブチレンを共重合体のエチレンオキサイドの9モル付加物であるポリオキシエチレングリコールモノメチルエーテルのエステル化物を主成分とするホットメルト接着剤（X-4）の200ミクロンフィルムを用いてアルミ同士の接着を190℃加熱接着させた。この接合物を30℃弱アルカリ苛性ソーダ水溶液に20分浸漬した所、二枚のアルミ板は容易に剥離したが、その処理水はホットメルト接着剤（X-4）である前記エステル化物が単に水和している状態であり、そのままでは無公害処理水とはならず、廃水処理には複雑な中和析出濾過が必須であった。またホットメルト接着剤（X-4）の単独フィルムの土壌埋没試験3ヶ月の結果ではほとんど重量変化が観察されない結果であり、微生物分解性または生分解性の性質は無いホットメルトと推定された。

比較例5．実施例1の項で得た熱可塑性樹脂（A）と同様に得た重量平均分子量10万のポリ乳酸のみからなるホットメルト接着剤（X-5）では180℃熔融粘度が30万センチポイズ以上と著しく高く、ハンドガンや熔融タンク内蔵ホットメルトアブリケーターを介した吐出がほとんど不可であった。また、ホットメルト接着剤（X-5）を予め100ミクロンのフィルム化した状態で紙またはバイオボール相当素材同士の接着を試みたが、250℃と高温熔融圧締接着が必要であり、素材が変形・変色して問題であった。ホットメルト接着剤（X-5）を予め100ミクロンのフィルム化した接着剤の使用できる範囲は高温に耐える金属やセラミックスに限定され、汎用性に掛ける事が判明した。

比較例6．実施例1の項で得た粘着付与剤（a）のみからなるホットメルト接着剤（X-6）では190℃熔融粘度は極めて小さく、ハンドガンや熔融タンク内蔵ホットメルトアブリケーターを介した吐出は容易に可能であったが、その物自体の性質として脆く、紙などの素材を接着しても容易簡単に剥離してしまい実用強度を満足せず問題であった。特にポリ乳酸高分子フィルム成型物同士の接着ではわ0.3Kg以下のピール強度しか得られなかった。

【0029】

【発明の効果】本発明は比較例1～3に於いて明らかな様に従来公知のホットメルト組成物では全くアルカリ水崩壊性や微生物分解性の性質を発揮する事が出来ず、特に生分解性樹脂を接着対象とした場合は、そのまま自然界に投棄すると超期間分解する事なく存在し、公害の問題を発生する事が明らかである。比較例4はアルカリ水溶解型ホットメルトの例で有るが、リサイクル適性はある程度実現しているが生分解性の性質が無く、生分解性プラスチックの接着には全く適切な接着剤では無く無公害型とは言えない。更に比較例4、5でポリ乳酸の高分

子または低分子オリゴマーからそれぞれなるホットメルト接着剤を用いた場合で有るが、接着物性やアプリケーション特性等の点で問題が判明した。実施例1～9からは明らかに熱可塑性樹脂成分、と粘着付与剤成分のいずれか一方または両者が、ポリ乳酸を含み、系の熔融粘度が180～210℃で0.001～30万センチポイズの範囲に調整されたアルカリ水崩壊性または微生物分解性のホットメルト接着剤組成物であれば、接着剤を溶解させて所定の場所に任意に吐出または塗布する事で接着が可能な、リサイクル適性に富み、生分解性プラスチック10の接着に適したホットメルト接着剤組成物である事が判明

＊明した。また、実施例10、11からは、再利用時にはアルカリ水浸漬の方法で容易に該接着剤を崩壊劣化させる事が出来、接合物界面を接着以前の状態に復元化出来る様な機能が発現された結果を得た。また同時に、生分解性プラスチックなどの接着物をそのまま廃棄した場合にはホットメルト接着剤を含めて全て易微生物分解性を発揮し、その分解成分は人体や自然界の生物に対し、毒性が全く無いか、もしくは環境に与える影響が極めて軽微である事も判明した。従って実施例の結果から、本発明の主目的に十分対応出来るホットメルト接着剤であると判断された。

フロントページの続き

(72)発明者 八城 賢一
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
東圧化学株式会社内